

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-255860

(43)公開日 平成10年(1998)9月25日

(51)Int.Cl.⁴
H 0 1 M 10/52
10/40

識別記号

F I
H 0 1 M 10/52
10/40B
A

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平9-59402

(22)出願日 平成9年(1997)3月13日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 笹山 昌聡

静岡県富士市駿島2番地の1 旭化成工業
株式会社内

(72)発明者 南方 尚

静岡県富士市駿島2番地の1 旭化成工業
株式会社内

(54)【発明の名称】 非水系電池

(57)【要約】

【課題】 サイクル安定性が高く、高温保存特性に優れた、産業上有用な電池を提供する。

【解決手段】 電池内部に二酸化炭素吸着材として、

1) I 族、II 族の金属の水酸化物、酸化物または炭酸塩からなる吸着材、2) 分子ふるい作用を利用した吸着材等を備えた非水系電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 二酸化炭素吸収材を備えていることを特徴とする非水系電池。

【請求項2】 二酸化炭素吸収材がⅠ族、Ⅱ族の金属の水酸化物、酸化物及び／又は炭酸塩であることを特徴とする請求項1記載の非水系電池。

【請求項3】 二酸化炭素吸着材が分子ふるい作用を利用した二酸化炭素吸着材であることを特徴とする請求項1記載の非水系電池。

【請求項4】 請求項1、2、3記載の非水系電池が電解質として固体電解質を用いることを特徴とする非水系電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非水系イオン伝導体を用いた電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、例えばリチウム電池においては初期の充電時や、充電状態で高温で保持した場合に内圧の上昇により電解液の漏洩や缶の変形、サイクル寿命の低下などの問題が生じる。この原因として、負極のリチウム金属あるいは炭素にインターカレートしたリチウムなどと非水系有機溶媒との反応、または、充電状態の正極酸化物による非水系有機溶媒の酸化などにより、溶媒あるいは電解質の分解物を主成分とするガスが発生することが考えられる。これに対して、円筒型電池では特開平5-335011号公報、特開平6-140012号公報など、薄型電池では特開平5-13061号公報、特開平7-22705号公報に開示されているように安全弁を設ける方法、あるいは特開平7-235328号公報に開示されているように負極材料を被覆することにより二酸化炭素の発生を抑制する方法が提案されている。また、特開平7-192775号公報には電池蓋の内側にある安全弁上部に活性炭を担持した不織布シートを設けて、安全弁作動時に噴出する有機溶媒の量の低減をはかる方法、特開平6-267593号公報には発生する水を吸着することを目的とし、バジウム等の水素吸収剤を用いる方法が提案されている。

【0003】 しかしながら、ばねなどの弾性体を用いた安全弁を設けた場合、電池構造が複雑となる上に、安全弁からの電解液の漏洩、気密性の低下、安全弁作動時の短絡等の問題が生じる。また、強度の弱い封止部を設けてそれを安全弁とした場合、安全弁作動後は使用不可能となる。薄型電池では内圧上昇による容器の変形が問題となる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、内圧上昇を抑制することにより、長期にわたり高い気密性を保持することが可能で、且つ電解液の漏洩、サイクル寿命の低下、及び容器の変形を防止することのできる非水系電池

を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 この目的を達成するため、本発明者らは、鋭意検討を進め、発生するガスの主成分が二酸化炭素であることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、

1. 二酸化炭素吸収材を備えたことを特徴とする非水系電池、
2. 二酸化炭素吸収材がⅠ族、Ⅱ族の金属の水酸化物、酸化物又は炭酸塩である上記1の非水系電池、
3. 二酸化炭素吸着材が分子ふるい作用を利用した二酸化炭素吸着材である上記1の非水系電池、
4. 上記1、2又は3の非水系電池において固体電解質を用いたことを特徴とする非水系電池、

を提供するものである。

【0006】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明において用いられる二酸化炭素吸収材としては以下のものが挙げられる。

1) Ⅰ族、Ⅱ族の金属の水酸化物、酸化物又は炭酸塩。

Ⅰ族、Ⅱ族の金属の水酸化物、酸化物は、二酸化炭素を効率よく吸収する上に、固体であるため取り扱いが容易である。具体的には、 LiOH 、 NaOH 、 KOH 、 Ca(OH)_2 、 Ba(OH)_2 、 Li_2O 、 CaO 、 AsCaLi 等があげられる。これらは、二酸化炭素と吸収することにより、炭酸塩を生じる。また、Ⅰ族、Ⅱ族の金属の炭酸塩はさらに二酸化炭素と反応して炭酸水素塩を生じることから、二酸化炭素吸収材として用いることも可能であり、例えば CaCO_3 、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 などが挙げられる。これらは安定であり、かつ固体であるため取り扱いが容易である。中でも、 LiOH 、 NaOH 、 KOH 、 Ca(OH)_2 、 Ba(OH)_2 の水酸化物； Li_2O 、 CaO の酸化物が好ましく用いられる。リチウム電池においては、特に LiOH 、 Li_2O を用いることが好ましい。

【0007】 これらは、ペレット、小粒子、あるいは粉末の状態でも用いることが可能である。これらは、そのままの状態でも、ナフィオン、セロハン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン系ストレッチフィルムなどのガス透過性の高い樹脂フィルムで覆って用いることも、フィルム中に含ませて用いることも可能である。例えば、電解液とセパレータからなり、金属缶で外装された電池では、蓋の部分に二酸化炭素吸収材をガス透過性の高い樹脂フィルムで覆って、又は覆わずにそのまま入れる方法、ガス透過性の高い樹脂フィルムで覆って、該吸収材を電池素子と外壁の隙間に入れる方法、缶の内側を該吸収材を含んだフィルムでコートする方法等がある。

【0008】 活性化炭酸カルシウムを含んだポリエチレンフィルム（ビーエフ・フィルム商品名）は系中の水

分、二酸化炭素を吸収する上にエチレンを吸着する能力もあることから、エチレンカーボネートを含んだ電解液を用いた場合に有効である。固体電解質を用いた場合は、電解質膜に液が保持されるため二酸化炭素吸収材を覆うフィルムの選択の幅が広い。また、外装材がフィルムの場合は内側のフィルムに直接埋め込むことも可能である。 Li_2O 、 LiOH は、リチウム電池に用いる場合は直接電解液中、固体電解質中あるいは電極活性物質層中に分散させることも可能である。分散させる方法としては均一に分散させる方法、局部的に偏在させる方法、層状に分散させる方法が挙げられる。

【0009】2) 分子ふるい作用を利用した二酸化炭素吸着材。

分子ふるい作用を利用した二酸化炭素吸着材としては、モレキュラーシーブ4A、ゼオラムA-4、モレキュライトA-430などの4A型合成ゼオライト、及び活性炭やモレキュラーシッピングカーボンなどの炭素系吸着材が挙げられる。1) の場合と同様に、蓋の部分にいろ方法、ガス透過性の高い樹脂フィルムに入れて隙間に入れる方法、缶の内側を吸収材を含んだフィルムでコートする方法等の使用方法もあるが、4A型合成ゼオライトは、電気化学的に不活性であり、電解液、固体電解質中あるいは電極中に直接分散させて使用することも可能であることから二酸化炭素吸収効率が良い。4A型ゼオライトは、二酸化炭素の吸収能力が高く、極性分子である二酸化炭素の吸着能力が、水素等の無極性分子を吸着する場合に比べ非常に高い。さらには、水等も吸着するため、二酸化炭素以外の分解生成物、不純物を吸着することにも有用である。また、フィルターとしても作用することから固体電解質あるいはセパレータの力学的強度を保つにも有用である。

【0010】また、モレキュラーシッピングカーボンを用いる場合は1) の1族、11族の金属の水酸化物、酸化物又は炭酸塩の場合と同様の使用方法が考えられる。モレキュラーシッピングカーボンは、酸などの吸着能力も優れているため、電解質の分解により生じる弗化水素等を取り除くのにも役立つ。

3) その他

上記、1)、2) の他に鉄系の二酸化炭素吸収能を有する脱酸素剤、金属リチウム、金属カルシウム、金属マグネシウムなどの1、11族金属も有用である。これらは、1) の1族、11族の金属の水酸化物、酸化物又は炭酸塩の場合と同様の使用方法が可能である。また、二酸化炭素を他の有機物と化学的に反応させることにより固定することも可能である。例えば、 β -アミノエチルアルコールは炭酸 β -アミノエチルアンモニウムを生成することにより炭素を固定できる。この場合、ナフィオン、セロハン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン系ストレッチフィルムなどのガス透過性の高い樹脂フィルムで覆って用いること、又は不織布等に吸収さ

せて用いることが可能である。

【0011】正極集電体としてはニッケルやアルミニウムが用いられ、負極集電体としては銅が用いられる。また、正極材に用いられる活性物質として、 LiCoO_2 等のアルカリ金属酸化物、 MnO_2 などの他の金属の酸化物や水酸化物との複合酸化物、 V_2O_5 等のバナジウム酸化物、 Cr_2O_5 等のクロム酸化物、 TiS_2 、 MoS_2 、 FeS_2 等の遷移金属ジカルコゲナイト、 NbSe_3 等の遷移金属トリカルコゲナイト、シュベリル相(AxMo_6Y_8 , $\text{A}=\text{Li}, \text{Cu}$, $\text{Y}=\text{S}, \text{Se}$)等が用いられる。

【0012】負極材に用いる活性物質としては、金属リチウム、リチウム合金、ニードルコックス、グラファイト等のリチウムを吸蔵することが可能な炭素材料、リチウムをドーブし、かつ脱ドーブする導電性ポリマー等が用いられる。電極間のイオン移動媒体としてカーボネート系リチウム塩溶液、ゲル系電解質、固体電解質を用いることができる。このうち、ゲル系電解質の高分子材料として、ポリ弗化ビニリデン系重合体、ポリアクリロニトリル系重合体等が用いられ、有機溶媒としてエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、1、2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等が用いられ、溶質として、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 等が用いられる。

【0013】本発明は前記の二酸化炭素吸収剤を非水系電池の内部に備えた電池であり、用いる電池構造に対応した二酸化炭素吸着剤構造で電池を構成できる。本発明の二酸化炭素吸収材を備えるということは、非水系電池ばかりでなく、キャパシタなどの電気化学系に関する分野における二酸化炭素発生による内部圧上昇を抑制する手段としても用いることができる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

【0015】

【実施例1】 $6\text{cm} \times 50\text{cm}$ の LiCoO_2 からなる正極と $7\text{cm} \times 52\text{cm}$ のポリ弗化ビニレン(アトム社製 Kynar 2850 商品名)を1、5Mの LiBF_4 /エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトンの1:1:2混合溶液で膨潤させたゲル電解質、 $6\text{cm} \times 50\text{cm}$ のカーボンからなる負極を積層し、正極、負極それぞれからSUS製フィルムで端子をとり5つ折りとした。この5つ折りとした積層体を $7\text{cm} \times 13\text{cm} \times 0.5\text{cm}$ のポリエチレンテレフタレート/アルミニウム/ポリエチレン(PET/AI/PE)(旭化成ポリフレックス(株)製の積層フィルムからなる袋に入れ、さらに該袋の内側にポリエチレン系ストレッチフィルム(旭化成工業(株)製 サンテックスS 商品名)を用いて、 CaO (和光純薬(株)製)を0.1g封入した袋を入れた後に、PET

／A I／P E積層フィルムからなる袋の口を熱融着した。得られた電池の容量は900mAhであった。完全に充電した後、80℃で6時間保持したところ、P E T／A I／P E積層フィルムからなる袋は全く膨らまなかった。

【0016】

【実施例2】実施例1で用いたポリ弗化ビニリデンからなるゲル系電解質の代わりに、架橋したポリアクリロニトリルに1、5MのL i B F₄／エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトンの1：1：2混合溶液を膨潤させたゲル電解質を用いて、実施例1と同様にして5つ折りとした積層体をえた。これをP E T／A I／P E積層フィルムの袋に入れ、さらに該袋の内側にポリエチレン系ストレッチフィルムを用いて、ゼオラムA-4（東ソー製（株））を0、6g封入した袋を入れた後、P E T／A I／P E積層フィルムの袋の口を熱融着した。完全に充電した後、80℃で6時間保持したところ、袋は全く膨らまなかった。

【0017】

【実施例3】実施例1で用いたポリ弗化ビニリデンから

なるゲル系電解質の代わりに、架橋したポリアクリロニトリルに1、5MのL i B F₄／エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトンの1：1：2混合溶液を膨潤させたゲル電解質を用いて、実施例1と同様にして5つ折りとした積層体をえた。これをP E T／A I／P E積層フィルムの袋に入れ、さらに該袋の内側にポリエチレン系ストレッチフィルムを用いて、モレキュラーシッピングカーボン（武田薬品工業（株）製）を0、6g封入した袋を入れた後、P E T／A I／P E積層フィルムの袋の口を熱融着した。完全に充電した後、80℃で6時間保持したところ、袋は全く膨らまなかった。

【0018】

【比較例1】二酸化炭素吸収材を封入しない以外は実施例1と同様にして電池を作成した。完全に充電した後、80℃で6時間保持したところ、袋は大きく膨らんだ。

【0019】

【発明の効果】本発明の電池はサイクル特性、高温保存特性に優れ、産業上、大いに有用である。